

Abstract not available for CN86108104

Abstract of correspondent: US4636483

Superior tolerance to catalyst coking is obtained with a catalytic composite comprising a gallium component and a crystalline aluminosilicate incorporated with a phosphorus containing alumina. A five-fold reduction in the coke content of the spent catalyst of the instant invention is observed which is directly attributable to the phosphorus containing alumina. A novel method of preparing this catalyst is presented, along with a novel process for the dehydrocyclodimerization of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> aliphatic hydrocarbons.



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 08104 A

CN 86 1 08104 A

[43] 公开日 1987年8月5日

[21] 申请号 86 1 08104

[22] 申请日 86.12.9

[30] 优先权

[32] 85.12.9 [33] 美国 [31] 806,984

[71] 申请人 环球油品公司

地 址 美国·伊利诺伊州

[72] 发明人 索尔维格·S·克杰尔 赵太祥

南希·J·弗林特 阿瑟·A·福特西兹斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗 宏

[54] 发明名称 由脂族烃生产芳烃的催化剂体系

[57] 摘要

将一种复合催化剂用在由C<sub>2</sub>至C<sub>8</sub>的烃类生产芳烃的工艺中,可以得到良好的催化剂耐结焦的效果。该催化剂包括一种含镓组分和一种结晶硅铝酸盐沸石掺入一种含磷的氧化铝基体。本发明失效催化剂的含焦量降低了五倍,这直接归因于含磷的氧化铝基体。提出一种制备这种催化剂的新方法。以及将这种催化剂体系用于C<sub>2</sub>至C<sub>8</sub>脂族烃脱氢环化二聚反应的新工艺。

871A06110/20-581

1. 一种用于脂族烃的脱氢环化二聚反应的催化剂组合物。该催化剂组成包括含磷的氧化铝、一种镓组分和一种其氧化硅和氧化铝的比率至少是 1 : 2 的结晶硅铝酸盐沸石。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其进一步的特征在于结晶硅铝酸盐是 ZSM 类。

3. 权利要求 1 的催化剂组合物，其进一步的特征在于镓在总复合催化剂中的含量范围约自 0.1 — 5.0 % 重量。

4. 权利要求 1 的催化剂组合物，其进一步的特征在于结晶硅铝酸盐在总复合催化剂中的含量是在 40 — 80 % ( 重量 ) 之间，还在于含磷的氧化铝中磷和铝的摩尔比率是自 1 : 1 至 1 : 100 。

5. 一种制备用于  $C_2-C_5$  脂族烃脱氢环化二聚反应的催化剂组合物的方法。该方法包括将磷、氧化铝、一种镓组分和一种其氧化硅和氧化铝的比率至少是 1 : 2 的结晶硅铝酸盐沸石复合在一起。

6. 一种烃类脱氢环化二聚反应的方法。该方法包括将一种含脂族烃的原料流在脱氢环化二聚的条件下，与一种包括含磷的氧化铝、一种镓组分和一种其氧化硅和氧化铝的比率至少是 1 : 2 的结晶硅铝酸盐沸石的催化剂组合物相接触。

7. 权利要求 6 的方法，其进一步的特征在于脂族烃的每个分子有 2 至 5 个碳原子。

8. 权利要求 6 的方法，其进一步的特征在于脱氢环化二聚反应的条件包括，温度范围约自 350° 至约 650 °C，压力约自 1 至 20 大气压，液体时空速约自 0.2 至 5，单位是每小时每单位该催化剂组合物的体积上的该脂族烃的液体体积。

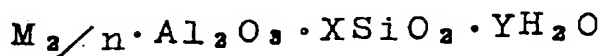
9. 权利要求6的方法，其进一步的特征在于该原料流含有一种选自  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  或其母体的稀释剂。

10. 权利要求6的方法，其进一步的特征在于该催化剂组合物包括一种镍组分和一种氧化硅和氧化铝的比率至少是 12 : 1 的结晶硅铝酸盐沸石与一种含磷氧化铝基体的结合。其数量应足够使所得的催化剂组合物中，以元素计算，含约 0.1 — 5 % (重量) 的镍和约 40 — 80 % (重量) 的沸石。

## 由脂族烃生产芳烃的催化剂体系

本发明涉及一种用于  $C_2$  至  $C_5$  脂族烃脱氢环化二聚反应的新催化剂组合物，及其制备方法。此外，公开了采用本标题的催化剂组合物通过脱氢环化二聚反应生产芳烃的工艺。

脱氢环化二聚反应是一种将每个分子含 2 至 5 个碳原子的烷烃及烯烃的反应物，在一种催化剂上反应后，主要生成芳烃及  $H_2$ ，并副产轻馏分的反应。这种工艺与更常用的把主要是烷烃和环烷烃的  $C_6$  和更高碳数的反应物转化成芳烃的重整或脱氢环化工艺是很不相同的。与原料相比，这些芳烃的每个分子含同样或较少的碳原子，表明反应物未发生二聚反应。相反，脱氢环化二聚反应所得的芳烃产物的每个分子中，总是含比  $C_2$  至  $C_5$  的反应物更多的碳原子，因而表明二聚反应是脱氢环化二聚过程中的主要步骤。典型地，脱氢环化二聚反应采用含酸性及脱氢组分的双功能催化剂，在高于  $500^\circ F (260^\circ C)$  下进行。这些催化剂包括含金属助催化剂的酸性非晶形氧化铝。最近，结晶硅铝酸盐沸石已成功地用做脱氢环化二聚反应的催化剂组分。结晶硅铝酸盐沸石可用以下经验式表示。



其中  $n$  是  $M$  的价数， $M$  通常是 I 族或 II 族的元素，特别是钠，钾，镁，钙，锶或钡， $X$  通常等于或大于 2。沸石具有由共享氧原子使顶角彼此连接的  $SiO_4$  和  $AlO_4$  四面体所构成的三维网状骨架结构。

$SiO_4$  与  $AlO_4$  的比例越大，沸石越适合用做脱氢环化二聚反应的催化剂组分。这样的沸石包括丝光沸石和 ZSM 类。除沸石组分外，

在脱氢环化二聚反应的催化剂的组分配方中，还含有某些金属助催化剂和无机氧化物基体。无机氧化物的例子包括氧化硅，氧化铝，及其混合物。周期表中Ⅳ族或Ⅲ族金属的金属助催化剂已用于提供脱氢的功能。无机氧化物基体，沸石或二者共用则能提供酸性功能。

在脱氢环化二聚反应中，除生成芳烃外还生成分子氢。例如，用  $C_4$  烷烃反应，每产生 1 摩尔的芳烃，会生成 5 摩尔的氢。因为芳烃的平衡浓度与氢浓度的五次方成反比，所以希望在不加入氢的条件下，进行反应。但遵守这种做法，就加速了催化剂的失活，其结果是缩短了催化剂的概率寿命。催化剂的迅速失活被认为是在催化剂的表面上生成过量的炭（结焦）的缘故。这种结焦的趋势使催化剂必须经常进行费钱和费时的再生。本专利申请的特定目标正是减少结焦，并从而延长催化剂的寿命。

现已发现，如果催化剂按以下所述的组分和方法制备，便可改进  $C_2$  至  $C_5$  脂族烃脱氢环化二聚的工艺。这种改进延长了催化剂的概率寿命，提高了芳烃的收率和降低了催化剂的结焦量。

本发明的主要目标是提供一种改进了的，用于脂族烃脱氢环化二聚反应的催化剂组合物。此外，这种催化剂组合物降低了生炭量，因而改进了由  $C_2$ — $C_5$  脂族烃生产芳烃的总工艺。本发明实施方案的其它目标包括提供一种有效和可行的催化剂生产方法。因此，本发明的大量实施方案是针对脱氢环化二聚反应的催化剂组成。该催化剂组成包括含磷的氧化铝，一种含镓的组分，和一种具有氧化硅和氧化铝的比率至少是 1:2 的结晶硅铝酸盐沸石。

在另一个实施方案中，提供了制备  $C_2$ — $C_5$  脂族烃脱氢环化二聚反应催化剂的方法。该方法包括使磷、氧化铝，一种含镓的组分和一

种其氧化硅和氧化铝的比率至少是 1/2 的结晶硅铝酸盐沸石复合起来。更明确地，这种制备方法包括：a) 将一种含镓的结晶硅铝酸盐沸石与氧化铝水溶胶相混合，b) 将一种胶凝剂与一种磷的化合物相混合，c) 将 a) 和 b) 的混合物掺合在一起，d) 将 c) 步骤的掺合物在悬浮介质中分散成小滴，分散条件应能有效地将该滴状物转变成水凝胶颗粒，和 e) 洗涤，干燥并焙烧该水凝胶颗粒，即得到该催化剂组合物。另一种具体的制备方法与上述方法相似，只是在 a) 中所用的沸石不含镓，而含镓的组分是在 e) 以后，用浸渍或离子交换法加入的。

另一个实施方案涉及烃类脱氢环化二聚的工艺，该工艺包括：在脱氢环化二聚的条件下，使含脂族烃的原料流与一种催化剂组合物相接触，该催化剂组合物包括：含磷的氧化铝，一种含镓组分，和一种其氧化硅和氧化铝的比率至少是 1/2 的结晶硅铝酸盐沸石。

先有技术确认了大量可用于脂族烃转化成芳烃的催化剂配方。但其中没有一种能囊括本发明的催化剂组合物的所有方面，同时这些先有的催化剂配方明显地也都不具有本发明催化剂独特的耐结焦性能。在美国专利第 3,756,942 号报导了采用含 ZSM-5 型结晶硅铝酸盐的催化剂，将 C<sub>6</sub> 及更高碳原子数的烃类芳构化。这份参考资料没有提到在复合催化剂中应用掺入含镓的组分或含磷的氧化铝的技术。应当注意到 3,756,942 号专利的方法权利要求是针对脱氢环化工艺，并且规定了催化剂只限于用含 C<sub>6</sub> 至某一上限的原料，该原料中至少有 50% (体积) 的沸点不高于 121°C。这与本发明是针对每个分子含 2—5 个碳原子的原料有明显的差别。

在美国专利第 4,157,356 号中确实描述了 C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub> 烷烃脱氢

环化二聚所用的催化剂中应用了含镓的组分，但明确地将镓的应用局限于在只含二氧化硅载体的催化剂配方中。没有谈到其它可供选择的载体，也未谈到可以采用结晶硅铝酸盐。

美国专利第 4,152,364 号公开了用磷的化合物处理一种 ZSM-5 型沸石，在该沸石上至少沉积 0.5 % (重量) 的磷，来提高生产对二甲苯的甲基化反应的选择性。4,152,364 号专利没有谈到采用金属，并且规定磷必须直接加至沸石中。另一份参考资料，第 4,270,017 号专利也是针对选择性生产对二甲苯工艺的，讲了催化剂的制备方法：将焙烧过的二氧化硅多晶形物 / 耐火氧化物的复合物料与磷的化合物接触。这种将磷加至焙烧过的二氧化硅多晶形物和耐火氧化物混合物料中的方法，并未产生本发明的复合催化剂。第 4,270,017 号专利也未谈到应用金属或应用结晶硅铝酸盐。

磷也作为添加剂用于成型的催化剂中，以改善其机械牢固性。美国专利第 3,867,279 号公开了制备一种用于转化初沸点至少是 400°F 的原料所用的抗磨损催化裂化催化剂的方法。3,867,279 号专利叙述了把磷的化合物加至二氧化硅溶胶中的方法。该二氧化硅溶胶含有选自硅胶、二氧化硅与其它耐火氧化物的物理混合物和共凝胶、以及结晶硅铝酸盐中的颗粒状硅酸盐。该专利与本发明的复合催化剂的区别在于：3,867,279 号专利在裂化催化剂的合成中，特殊地需要采用二氧化硅溶胶。

简短总结如下，先有技术描述了用结晶硅铝酸盐转化 C<sub>6</sub> 以上的烃类原料，在二氧化硅载体上采用金属镓，以及加入磷来提高裂化催化剂的强度。本发明所描述的是新的复合催化剂，其制备方法，以及此复合催化剂在工艺中的应用，对先有技术来讲都是未知的。



本发明涉及在脂肪族脱氢环化二聚反应中，采用一种包括有含磷的氧化铝，一种含镍组分和一种氧化硅与氧化铝的比率不低于 1:2 的结晶硅铝酸盐的新催化剂组合物。已惊奇和意外地发现，本复合催化剂产生更多的芳烃，有更长的概率寿命，并比先有技术的通用脱氢环化二聚催化剂较少结焦。较低的结焦倾向需要较少的催化剂再生循环，提高了开工率，因而增加了芳烃的产量，这就提高了脱氢环化二聚工艺经济上的吸引力。

根据本发明，该复合催化剂中包括有含磷的氧化铝。我们认为并被以下的实例所证明，这种含磷的氧化铝是使催化剂焦炭含量降低的直接原因。可用熟悉这类技术者的任何适宜的方法，将磷与氧化铝掺混。这类掺混技术的例子有：造粒、成球、胶凝作用、喷雾干燥、挤条或任何这些技术的结合应用。按熟知的油一滴法，使水溶胶母体经胶凝作用来制备这种含磷氧化铝是一种较好的方法。将一种磷的化合物加至氧化铝水溶胶中，便可得到含磷的氧化铝水溶胶。有代表性的磷的来源，并能用于掺入氧化铝或其母体的含磷化合物有：

$H_3PO_4$ ,  $H_3PO_2$ ,  $H_3PO_3$ ,  $(NH_4)H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $PX_3$ ,  $RPX_2$ ,  $R_2PX$ ,  $R_3P$ ,  $X_3PO$ ,  $(XO)_3PO$ ,  $(XO)_3P$ ,  $R_3PO$ ,  $R_3PS$ ,  $RPO_2$ ,  $RPS_2$ ,  $RP(O)(OX)_2$ ,  $RP(S)(SX)_2$ ,  $R_2P(O)OX$ ,  $R_2P(S)SX$ ,  $RP(OX)_2$ ,  $RP(SX)_2$ ,  $ROP(OX)_2$ ,  $RSP(SX)_2$ ,  $(RS)_2PSP(SR)_2$ , 和  $(RO)_2POP(OR)_2$ ,

其中 R 是一个烷基或芳基，如苯基。X 是氢，R 或卤素。这些化合物包括伯磷  $RPH_2$ ，仲磷  $R_2PH$  及叔磷  $R_3P$  等磷类，如丁基磷；叔氧化磷  $R_3PO$ ，如三丁基氧化磷；叔硫化磷  $R_3PS$ ；伯膦酸  $RP(O)(OX)_2$  和仲膦酸  $R_2P(O)OX$  等膦酸，如苯膦酸；对应的

硫的衍生物，如  $RP(S)(SX)_2$  和  $R_2P(S)SX$ ；磷酸的酯类，如二烷基磷酸酯  $(RO)_2P(O)H$ ，烷基磷酸二烷基酯  $(RO)_2P(O)R$ ，和二烷基次磷酸烷基酯  $(RO)P(O)R_2$ ；三价磷酸  $R_2POX$ ，如二乙基三价磷酸，伯亚磷酸盐  $(RO)P(OR)_2$ ，仲亚磷酸盐  $(RO)_2POX$ ，和叔亚磷酸盐  $(RO)_3P$  等亚磷酸盐及其酯类，如一丙基酯；二烷基亚磷酸烷基酯  $(RO)PR_2$  和烷基亚磷酸二烷基酯  $(RO)_2PR$  等酯类。也可以使用相应的硫的衍生物包括  $(RS)_2P(S)H$ ， $(RS)_2P(S)R$ ， $(RS)P(S)R_2$ ， $R_2PSX$ ， $(RS)P(SX)_2$ ， $(RS)_2PSX$ ， $(RS)_3P$ ， $(RS)PR_2$  和  $(RS)_2PR$ 。亚磷酸酯的例子包括三甲基亚磷酸酯，三乙基亚磷酸酯，二异丙基亚磷酸酯，丁基亚磷酸酯和焦亚磷酸酯如四乙基焦亚磷酸酯。在所述的化合物中的烷基以含一至四个碳原子的较好。

其它适宜的含磷化合物有磷酸氢铵，卤化磷如三氯化磷，三溴化磷和三碘化磷，烷氧基二氯化磷， $(RO)PCl_2$ ，二烷氧基氯化磷  $(RO)_2PCl$ ，二烷基氯化磷， $R_2PCl$ ，烷基烷氧基次磷酸酰氯， $(RO)(R)P(O)Cl$ ，二烷基次磷酸酰氯， $R_2P(O)Cl$  和烷基次磷酸酰二氯  $RP(O)Cl_2$ 。可用的相应的硫的衍生物有  $(RS)PCl_2$ ， $(RS)_2PCl$ ， $(RS)(R)P(S)Cl$  和  $R_2P(S)Cl$ 。

在复合催化剂产品中，磷的含量可在一个宽的范围内变动。磷和铝的比率由约 1 : 1 至约 1 : 100 较好。1 : 1 的摩尔比率，按元素计算，相当于含磷的氧化铝中含 24.7% (重量) 的磷和 20.5% (重量) 的铝，而 1 : 100 相于 0.6% (重量) 的磷和 52.0% (重量) 的铝。

氧化铝水溶胶的典型制备方法是将铝在盐酸水溶液和 / 或氯化铝

溶液中，约在回流温度下，通常由约  $80^{\circ}$  至约  $105^{\circ}\text{C}$ ，加热溶解，并用在反应混合物中保持过量的反应物铝做为中和剂的方法，降低所得含铝和含氯化物的溶液中氯化物的浓度。氧化铝水溶胶是一种含铝和含氯化物的水溶胶，也叫做氯氧化铝水溶胶，羟基氯化铝水溶胶，和类似的名称，因为它本身是用金属铝做中和剂与氯化铝水溶液或氯化氢溶液共同制得的。总之，可以制成其铝和氯化物的重量比率，按元素计算，约自  $0.70 : 1$  至约  $1.5 : 1$  的含铝和含氯化物的水溶胶。

根据本发明的一个实施方案，一种含磷和含结晶硅铝酸盐的氧化铝的制备方法包括将氧化铝水溶胶和一种选自上述的含磷化合物混合起来，所得的含磷混合物中磷与铝的摩尔比率，按元素计算，为  $1 : 1$  至  $1 : 100$ ，然后将其与一种结晶硅铝酸盐沸石相混合，再将该混合物凝胶化，便得到所述的含磷的氧化铝。

在一具体的实施方案中，在磷化合物与氧化铝水溶胶混合之前，先与一种凝胶剂混合。该氧化铝水溶胶最好含结晶硅铝酸盐沸石。可以采用任何适宜的方法，将含所述的结晶硅铝酸盐的氧化铝水溶胶与含磷胶凝剂相混合。将得到的混合物在悬浮介质中分散成滴状物，这种分散要在能使该滴状物转变成水凝胶球形颗粒的条件下进行。

典型的胶凝剂是弱碱，与水溶胶混合后，会使混合物在合理的时间间隔内凝结成凝胶体。在这种类型的操作中，一般用氨做为中和或凝剂使水溶胶凝结。通常，氨由加至水溶胶中的氨的母体提供。合适的母体是六亚甲基四胺，尿素或二者的混合物，但在正常温度下基本稳定而温度升高即能分解生成氨的其它弱碱性物质也适用。已经发现，对于氧化铝溶胶而言，用相同体积的水溶胶和六亚甲基四胺的溶液，

可得到满意的结果，但显然也可以有点变动。采用较少量的六亚甲基四胺溶液易生成软球体，另一方面，采用较大体积的碱溶液会使球体容易破裂。在发生初始胶凝作用的相当短的时间内，只有一部分氨的母体水解或分解。

最好接着进行老化步骤。在老化过程中，在球形颗粒中残留的氨母体继续水解，引起水凝胶的进一步聚合，因而产生合乎需要的孔隙特性。水凝胶的老化可在约1—约24小时内完成，最好在油的悬浮介质中，温度约自60°至约150°C或更高，压力应使水凝胶球体中的水基本上保持液相。水凝胶的老化也可在氨水溶液中以及约95°C下进行，时间约达6小时。老化步骤结束后，水凝胶球体可用含氨的水洗涤。

本发明的含磷的氧化铝也可以含少量其它熟知的无机氧化物如二氧化硅，二氧化钛，二氧化锆，氧化锡，氧化锆，氧化铬，氧化铍，氧化钒，氧化铯，氧化铪，氧化铍，氧化铁，氧化钴，氧化镁，氧化硼，氧化钽及其类似的物质，它们可在滴落前加至水溶胶中。

本发明的另一个实施方案是复合催化剂中含有一种镓的组分。这个组分可以下列任何形式存在：包括元素金属，氧化物，氢氧化物，卤化物，氧卤化物，铝酸盐，或在复合催化剂中与一种或更多的其它组分形成的化合物。虽然不打算用这种说明限制本发明，但相信当镓的组分在复合催化剂中是零价态时，可以得到最好的效果。可以使用有催化效应因而得到好结果的任何数量的镓组分，按元素计算，在复合催化剂中可用约0.1至5重量%的镓。通常用0.5至1%（重量）的镓（按元素计）可得到最佳结果。据信，在复合催化剂中，大部分的镓是位于结晶硅铝酸盐组分之中或之上的，虽然这不是本发明

的必要条件。

镓组分可用任何适宜的已知技术掺入复合催化剂中，以便使镓相当均匀地分散。例如用离子交换法，共凝胶或浸渍法，可以在催化剂形成时，或以前，或以后都可以。应当注意，本发明的范围包括了一切通常的能将一种金属组分掺入并同时使其均匀地分布在复合催化剂中的方法；而所采用的特定的掺合方法，并不认为是本发明的主要特色。较好的掺镓的方法是将结晶硅铝酸盐用一种可溶性，与混合物混合的镓的化合物，进行离子交换。镓的化合物例如有三溴化镓，高氯酸镓，三氯化镓，氢氧化镓，硝酸镓，草酸镓以及类似的化合物。

如上所述，结晶硅铝酸盐沸石已成功地用做脱氢环化二聚反应催化剂的组分。特别是氧化硅和氧化铝的比率至少为 1 2 的一类结晶硅铝酸盐较为可取。特别可取的是已鉴别为 ZSM 的系列品种。在这种 ZSM 系列中，包括 ZSM-5，ZSM-8，ZSM-11，ZSM-12，ZSM-35 和其它性能相似的沸石。最好采用 ZSM-5 型沸石做本发明的结晶硅铝酸盐组分。这类 ZSM 型沸石一般系将含一种氧化铝源，一种氧化硅源，一种碱金属源，水和四烷基铵化合物或其母体的混合物结晶而制得。当然，也可以采用其它符合氧化硅和氧化铝的比率标准的结晶硅铝酸盐，例如八面沸石，L 型沸石，丝光沸石， $\Omega$  型沸石等。结晶硅铝酸盐沸石和复合催化剂的其它组分间的相对比例可以变化很大，沸石的含量范围约占复合催化剂重量的 40 至 80%，更好的范围是约占 50 至 70%。

本发明的复合催化剂可以加工成任何有用的形状，如球状，丸状，饼状，挤条，粉状，粒状，片状等，并可采用任何所需的尺寸。通常，可按任何已知的工艺方法在将催化剂组分复合时进行成形。为适合本

发明的目的。标题复合催化剂特别有用的形状是球形。它是用众所周知的油滴法制造的。它包括：用本领域中任何技术制出氧化铝水溶胶。而以用金属铝与盐酸反应为佳。再将所得的水溶胶与结晶硅铝酸盐沸石混合。将此氧化铝沸石水溶胶和一种已与上述一种含磷化合物接触过的适用的胶凝剂相混合。所得的混合物以液滴状分散到保持升高了温度的油浴中。混合物的滴状物留在油浴中，直至它们凝结生成水凝胶球体。把球体连续地自油浴取出，并在油和氨溶液中经受独特的老化处理，以进一步改善其物理性能。把所得已老化和胶凝的颗粒在相对低的，约  $150^{\circ}$  至约  $205^{\circ}\text{C}$  的温度下洗涤并干燥。在约  $450^{\circ}\text{C}$  至约  $700^{\circ}\text{C}$  下焙烧约 1 至约 20 小时。这种处理使水凝胶球体转化成所需的含磷的氧化铝复合物。更具体的细节可参阅美国专利第 2,620,314 号。

使用本发明的催化剂时，脱氢环化二聚的反应条件当然将随原料的组成和所要求的转化率等因素而变化。 $\text{C}_2-\text{C}_5$  脂族烃脱氢环化二聚成芳烃所需的条件包括：温度约自  $350^{\circ}\text{C}$  至约  $650^{\circ}\text{C}$ ，压力约自 1 至约 20 大气压，液体时空速约自  $0.2$  至约  $5\text{ 小时}^{-1}$ 。较好的操作条件是：温度范围约自  $400^{\circ}$  至  $550^{\circ}\text{C}$ ，压力范围约自 2 至 10 大气压，液体时空速在  $0.5$  至  $2.0\text{ 小时}^{-1}$  之间。当然，为了达到优化操作的目的，当原料的平均碳原子数增加时，则应选择温度范围中较低的温度，相反，当原料的平均碳原子数减少时，则需要较高的温度。

脱氢环化二聚过程的原料进料流被规定为所有进入脱氢环化二聚反应区的物料流。进料流中含  $\text{C}_2-\text{C}_5$  脂族烃。 $\text{C}_2-\text{C}_5$  脂族烃的含义是指每个分子有二至五个碳原子的一种或更多种开链正构物或带支

链的异构物。此外，原料中的烃可以是饱和的或不饱和的。最好是选自异丁烷，正丁烷，异丁烯，正丁烯，丙烷和丙烯的  $C_3$  和  $C_4$  的烃类。原料流中也可以含稀释剂。稀释剂的例子包括氢、氮、氩、氦、氟， $CO$ ， $CO_2$ ， $H_2O$  或其母体。水的母体规定为当加热至脱氢环化二聚反应的温度时，能放出  $H_2O$  的化合物。

按照本发明，原料流与本发明的复合催化剂在保持脱氢环化二聚条件下的脱氢环化二聚反应区中相接触。可将复合催化剂用于固定床系统，移动床系统，流化床系统或间歇式操作中，进行这种接触。但是，考虑到贵重的催化剂有摩擦损耗的危险，和众所周知的操作上的优点，正如美国专利第 3,725,249 号所指出的，最好采用固定床系统或密相移动床系统。我们预计可以用本发明的复合催化剂颗粒和先有技术中另一种脱氢环化二聚催化剂或具有相似功能的催化剂颗粒的物理混合物，来进行该接触阶段的反应。

在固定床系统和密相移动床系统中，原料流可用任何适宜的加热方法预热至所需的反应温度，然后通入装有本发明复合催化剂床层的脱氢环化二聚反应区。当然，脱氢环化二聚反应区可以是一个或多个分开的反应器。这些反应器之间都有适宜的措施，以保证每个反应器的入口维持在所需的转化温度。注意到下列点也是重要的，即反应物与催化剂床层接触可以是上流式，下流式或径向流动的方式，其中以径向流动的方式较好。此外，反应物与催化剂接触时，可以是液相，液—气混合相或汽相，而以汽相所得的结果为最好。因此，脱氢环化二聚反应系统以包含一个或几个装有本复合催化剂的固定床或密相移动床的脱氢环化二聚反应区较好。当然，在多床层系统中，不是全部床层均采用本复合催化剂，其余的床层用其它脱氢环化二聚催化剂或

功能相似的催化剂的作法也在本发明的范围以内。脱氢环化二聚反应区可以是单个或多个分离的反应器，其间有适宜的加热措施，来补偿在每个催化剂床层中的任何热损失。具体对密相移动床系统而言，通常将催化剂由反应区的下部取出，用已知的一般技术再生，再使其回到反应区的顶部。

下面的实例是用于说明本公开的发明中的某些具体的实施方案。但是这个实例不能解释为对权利要求书中提出的本发明范围的限制，因为在本领域中的熟练技术人员将认识到，在不脱离本发明的精神的条件下，可以对本发明做出许多变化。

### 实 例

为了证明按本发明制备的催化剂所具有的优良耐结焦性能，催化剂 A 的制法如下。先制备第一种溶液，方法是把磷酸加至六亚甲基四胺 (HMT) 水溶液中，其数量应使成品催化剂中的磷含量约等于 8 % (重量)。再制备第二种溶液，它是把 ZSM-5 型沸石加入到足量的用金属铝溶于盐酸而得的氧化铝溶胶中而制得，其数量应使成品催化剂中的沸石含量约等于 67 % (重量)。将这两种溶液混合，得到一种含 HMT，磷，氧化铝溶胶和沸石的均匀混合物。将此混合物在温度约为 93 °C 的油浴中分散成球状物。此球状物留在油浴中直至凝结成水凝胶球体。把球体自油浴中取出，水洗，空气干燥，在约 482 °C 下焙烧。用硝酸镓溶液浸渍球体，使成品催化剂的镓含量约等于 1 % (重量)。浸渍后，球体在约 649 °C，在蒸汽存在下，进行第二次焙烧。

第二种催化剂是通常的脱氢环化二聚的催化剂，以此进一步说明本发明的催化剂的优良的耐结焦性能。这种未按本发明制出的催化剂



称为催化剂 B。催化剂 B 的制法基本上与催化剂 A 相同，但未加入磷化合物。

将催化剂 A 和 B 用同样的方法，在一个连续反应器中处理一种含 85% 的正 C<sub>4</sub> 烃和 15% 的异 C<sub>4</sub> 烃的原料，以此来检定它们的脱氢环化二聚的性能。性能检定实验的操作条件包括：反应器压力 517 千帕，液体时空速为 2 小时<sup>-1</sup>，反应区的进口温度约为 538 °C。经 100 小时运转后，测定了原料的转化率，芳烃的选择性和催化剂的含焦量。下表总结了两种催化剂的结果。

	磷 % (重量)	平均选择性 % (重量)	平均转化率 % (重量)	焦 % (重量) *
催化剂 A	1.1	5.7	4.5	5.8
催化剂 B	0	5.4	4.5	30.5

\* 元素碳分析的结果

虽然两种催化剂的转化率和选择性几乎相等，但催化剂 A 的催化剂含焦量降低了五倍多。这清楚地表明，按本发明提出的方法所制得的复合催化剂比按通常配方所制得的催化剂的耐结焦性能要高得多。结焦减少延长了催化剂的寿命，因而增加了芳烃的总收率。